

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Géo BARBIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : EFFET CINÉTIQUE DE SOLVANT SUR LA RÉACTION
DE BROMATION D'ALCÈNES, D'ÉNOLS, D'ÉTHERS ET
D'ESTERS D'ÉNOLS EN MILIEUX MÉTHANOL-EAU.

Soutenue le 16 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J. E. DUBOIS	<i>Président</i>
H. FELKIN	} <i>Examineurs</i>
P. CADIOT	
C. DUVAL	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554022_0035

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

Géo BARBIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : EFFET CINÉTIQUE DE SOLVANT SUR LA RÉACTION
DE BROMATION D'ALCÈNES, D'ÉNOLS, D'ÉTHERS ET
D'ESTERS D'ÉNOLS EN MILIEUX MÉTHANOL-EAU.

Soutenue le 16 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J. E. DUBOIS	<i>Président</i>
H. FELKIN	} <i>Examineurs</i>
P. CADIOT	
C. DUVAL	



N° 210. — RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES : RÉACTION DE BROMATION.

XXI ⁽¹⁾. — Évaluation quantitative d'effets de solvant pour les alcènes.

(Milieux : Méthanol-eau) ⁽²⁾,

par GÉO BARBIER (*) et JACQUES-ÉMILE DUBOIS.

[Laboratoire de Chimie Organique Physique de la Faculté des Sciences de Paris,
Associé au CNRS, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5^e].

(Manuscrit reçu le 27.6.68.)

SOMMAIRE

L'évaluation des effets de solvant sur la réactivité des alcènes est abordée par une étude expérimentale de trois sous-populations d'alcènes mono (P1), di (P2) et trisubstitués (P3) qui groupent 29 composés représentatifs et couvrent un domaine cinétique étendu: $D_e = 3,7$ (4,8) unités logarithmiques dans le mélange M₃₀ (méthanol-eau) à 25 °C.

Une méthode d'analyse de corrélations est présentée. Elle consiste à examiner successivement des corrélations homogènes dites C/C, sans se fixer de modèle a priori, puis les corrélations paramétriques C/A réactivité/structure correspondantes. Appliquée à l'ensemble des résultats obtenus, elle conduit à la corrélation homogène C/C linéaire d'équation :

$$\log k_g(M_{30}) = 0,90 \log k_g(\text{MeOH}) + 2,6$$

qui indique une indépendance des effets de structure et de solvant en première approximation.

Pour les solvants méthanol, mélange M₃₀ et eau sont proposées et discutées des corrélations paramétriques C/A, avec $C = \log k_g$ et $A = f(\sigma^*, E_s^B)$.

SUMMARY

The evaluation of solvent effects on alkene reactivity has been approached by the study of three sub-populations of mono-(P1), di-(P2), and tri-substituted (P3) alkenes which include 29 representative compounds covering a reactivity range of 3.7 log units in the mixture M₃₀ (70 % methanol-30 % water) at 25°.

A method for the analysis of correlations is presented. It consists of the successive examination of homogeneous correlations, denoted by C/C, without assuming any a priori model, then of the corresponding parametric correlations C/A between reactivity and structure. When applied to the results obtained here, this method leads to the linear homogeneous correlation (eqn.) which indicates that structure

$$\log k_g(M_{30}) = 0.90 \log k_g(\text{MeOH}) + 2.6$$

(*) Mémoire extrait de la Thèse de Doctorat ès Sciences de Géo BARBIER, Faculté des Sciences de Paris, 1968.
N° enregistrement CNRS AO 2327.

and solvent effects are, to a first approximation, independent. For the solvents methanol, the mixture M₃₀, and water, parametric correlations C/A, with $C = \log k_g$ and $A = f(\sigma^*, E_s^B)$, are proposed and discussed.

Compte tenu des données obtenues sur les effets de structure ⁽¹⁾, nous exposons ici l'ensemble des résultats d'une étude sur l'influence du paramètre solvant dans la réaction de bromation. En fait, deux approches complémentaires permettent de préciser l'action d'un solvant. La première consiste à étudier la variation de la réactivité d'un composé de structure donnée vis-à-vis du brome dans un grand nombre de solvants, afin d'élucider l'influence de paramètres d'action du solvant (Y, Z, F, D, n...) et de préciser la connaissance du mécanisme réactionnel. Ce type de travail a été effectué par ailleurs au laboratoire ⁽³⁾. Nous envisageons ici la deuxième approche : l'étude d'une série homogène de composés dans un petit nombre de solvants qui permet d'analyser l'action du solvant sur les effets de structure.

La grande diversité des solvants utilisés pour l'étude cinétique des réactions d'halogénéation tient aux nombreuses équipes de chercheurs qui ont axé leurs travaux sur ces réactions. On peut citer, à titre d'exemple, l'eau [R.P. BELL ⁽⁴⁾, N.P. KANYAEV ⁽⁵⁾], le méthanol [J.E. DUBOIS ^(1, 6)], l'acide acétique [P. B. D. de la MARE et P. W. ROBERTSON ⁽⁷⁾, S.V. ANANTAKRISHNAN ⁽⁸⁾, K. YATES ⁽⁹⁾], divers hydrocarbures halogénés [P.B.D. de la MARE et P. W. ROBERTSON ⁽⁷⁾, S.V. ANANTAKRISHNAN ⁽⁸⁾], ou le composé éthylénique lui-même [M.L. POUTSMA ⁽¹⁰⁾]. Ces recherches ont été centrées sur la nature des divers mécanismes réactionnels, sur l'identification des produits formés et sur l'influence de sels et de catalyseurs. La comparaison des réactivités dans différents solvants, sous un angle quantitatif, est rendue difficile par le manque d'homogénéité

d'ensemble de ces travaux, tant à cause du milieu ou des entités réagissantes choisis, que des variables d'accès cinétiques.

Aussi nous a-t-il paru utile d'entreprendre l'étude d'une population représentative d'alcènes dans des conditions cinétiques simples et comparables. L'analyse du comportement d'une population n'est pas spécifique à la réaction de bromation et nous avons été conduits à collaborer à la mise au point d'une méthode d'analyse de familles de corrélations ⁽¹¹⁾. Nous l'exposons ici en préliminaire à son utilisation dans le cas particulier de ce mémoire.

Résultats.

1. — Choix des composés et du solvant en fonction des limites expérimentales.

A. — Choix de la population des alcènes.

Bien que les recherches sur les effets de structure ^(1, 6) aient porté sur divers types de composés éthyléniques, nous considérons comme important

des alcènes ainsi définie se divise en sous-populations caractérisées chacune par le degré de substitution de leurs individus : $\mathcal{F}(0)$, $\mathcal{F}(1)$, $\mathcal{F}(2)$, $\mathcal{F}(3)$ et $\mathcal{F}(4)$ (*) dont les éléments les plus simples sont respectivement l'éthylène et les mono, di, tri et tétraméthyléthylènes.

Comme 72 alcènes ont été étudiés dans le méthanol ^(1a, c), notre échantillonnage a été facilité par l'examen de l'échelle de réactivité établie : les termes retenus appartiennent aux diverses sous-populations (tableau II).

B. — Choix du solvant.

Notre choix est dicté par les deux objectifs suivants :

— obtenir un effet quantitatif de solvant (**) maximal (le solvant de référence étant le méthanol) sans que le mécanisme réactionnel subisse de modification fondamentale;

— couvrir la gamme de structures la plus variée en étudiant, si possible, l'échantillon représentatif des 5 sous-populations d'alcènes.

TABLEAU I

Réactivité des alcènes dans l'eau à 25 °C.

$\mathcal{F}(i)$	n° (f)	substituants (a)	$\log k_g (\text{H}_2\text{O})$ (b)	$\log Q_{\text{MeOH}}^{\text{H}_2\text{O}}$ (c)	$Q_{\text{Br}_3^-}^{\text{Br}_2}$ (d)
$\mathcal{F}(0)$	1	—	6,82 (e)	5,34	20 (e)
	2	Me	8,32 (e)	5,06	1,4 (e)
	3	nPr	8,69	5,43	—
$\mathcal{F}(1)$	4	iPr	8,77	5,45	—
	5	iBu	8,60	5,37	1,4
	6	iPe	8,52	5,52	1,6
	7	néoPe	8,60	5,29	1,1
$\mathcal{F}(2)$	18	Me, néoPe gem	8,36	5,78	2,8
			9,60	5,90	—

(a) substituants de la liaison éthylénique autres que l'hydrogène.

(b) $k_g (\text{H}_2\text{O}; 0,2 \text{ NaBr}; 25^\circ\text{C})$ en $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$; imprécision sur $k_g \leq \pm 10\%$, sauf pour l'alcène n° 18 ($\pm 25\%$).

(c) $\log Q_{\text{MeOH}}^{\text{H}_2\text{O}} = \log k_g (\text{H}_2\text{O}) - \log k_g (\text{MeOH})$; les valeurs $k_g (\text{MeOH})$ sont publiées dans la référence ^(1a).

(d) imprécision $\leq \pm 25\%$.

(e) référence ^(4a).

(f) numéro des alcènes du tableau II.

de préciser, dans une première étude, les effets de solvant sur le foyer $\text{X} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown$ dans des conditions telles que l'environnement soit limité à celui de chaînes hydrocarbonées (voir la partie expérimentale). L'écriture de tels composés repose sur le seul descripteur d'existence (DEX) ^(1a, 12). La population

(*) Les notations sont rassemblées dans la partie expérimentale.

(**) On appelle effet quantitatif de solvant, pour un composé donné, la valeur $\log Q_{\text{Sv}_0}^{\text{Sv}_1}$ avec $Q_{\text{Sv}_0}^{\text{Sv}_1} = k(\text{Sv}_1)/k(\text{Sv}_0)$ où $k(\text{Sv})$ est la constante de vitesse dans le solvant Sv. De même, on appelle effet quantitatif de structure pour un solvant donné la valeur $\log Q_{\text{C}_0}^{\text{C}_1}$ avec $Q_{\text{C}_0}^{\text{C}_1} = k(\text{C}_1)/k(\text{C}_0)$; $k(\text{C})$ étant la constante relative à un composé de topologie C .

TABLEAU II

 Réactivité des alcènes dans le mélange M_{30} à 25 °C.

$\mathcal{F}(i)$	N°	Substituants (a)	Formule (Système DARC) (b)	$\log k_g(M_{30})$ (c)	$\log Q_{MeOH}^{M_{30}}$ (d)	$Q_{Br_2}^{Br_3}$	
						MeOH	M_{30} (e)
$\mathcal{F}(1)$	2	Me	(FO*)(1000)	5,33	2,07	17 (g)	21 (i)
	3	nPr	(FO*)(1100*)(1000)	5,30	1,98		
	4	iPr	(FO*)(1110)	5,28	2,05		
	5	iBu	(FO*)(1100*)(2000)	4,98	1,98		
	6	iPe	(FO*)(1100*)(1110)	5,30	1,99		
	7	néoPe	(FO*)(1100*)(3000)	4,79	2,25		
	8	Me, Me c	(FOc**)(1000)1(1000)11	7,16	2,26		
$\mathcal{F}(2)$	9	Me, Me t	(FOt**)(1000)1(1000)11	6,96	2,25	15 (f)	28
	10	Me, Me g	(FO*)(2000)	7,47	2,26		
	11	Me, Et c	(FOc**)(1100)1(1000)11	7,29	2,19		
	12	Me, Et g	(FO*)(2100)	7,62	2,19	31	26
	13	Me, iPr c	(FOc**)(1110)1(1000)11	7,08	2,41	26 (f)	8,5
	14	Me, iPr t	(FOt**)(1110)1(1000)11	6,92	2,36	25 (h)	8,5
	15	Me, tBu c	(FOc**)(1111)1(1000)11	6,90	2,31	29 (f)	27
	16	Me, tBu t	(FOt**)(1111)1(1000)11	6,06	2,38	57 (h)	90
	17	Me, tBu g	(FO*)(2111)	6,89	2,42	21 (f)	25
	18	Me, néoPe g	(FO*)(2100*)(3000)	6,02	2,32		
	19	Et, tBu c	(FOc**)(1111)1(1100)11	7,04	2,26		
	20	Et, tBu t	(FOt**)(1111)1(1100)11	6,13	2,32		
	21	nPr, iPr t	(FOt**)(1110)1(1100*)(1000)11	6,74	2,22	143 (h)	∞
$\mathcal{F}(3)$	22	Me, Me/Me j	(FO**)(2000)1(1000)11	8,36	1,76	18 (f)	14
	23	Me, Me/Et	(FO**)(2000)1(1100)11	8,47	1,69		
	24	Me, Me/nPr	(FO**)(2000)1(1100*)(1000)11	8,36	1,76		
	25	Me, Et/Me c	(FOc**)(2100)1(1000)11	8,46	1,78		
	26	Me, Et/Me t	(FOt**)(2100)1(1000)11	8,46	1,80		
	27	Et, Et/Me	(FO**)(2200)1(1000)11	8,34	1,82		
	28	Me, Me/iPr	(FO**)(2000)1(1110)11	8,04	2,06		
	29	Me, Me/iBu	(FO**)(2000)1(1100*)(2000)11	8,13	1,90		
	30	Me, Me/tBu	(FO**)(2000)1(1111)11	8,10	2,18		

(a) substituants de la liaison éthylénique autres que l'hydrogène; c : cis; t : trans; g : gem.

 (b) avec FO = $\text{>C} = \text{C}<$: (1100/2 : 11); FOc (composés cis) : (1100/2c : 11) et FOt (composés trans) : (1100/2t : 11).

 (c) $k_g(M_{30}) = k_g(M_{30}; 0,2 \text{ NaBr}; 25 \text{ °C})$ en $l \cdot mol^{-1} \cdot mn^{-1}$; imprécision sur $k_g \leq \pm 5 \%$.

 (d) $\log Q_{MeOH}^{M_{30}} = \log k_g(M_{30}) - \log k_g(MeOH)$; les valeurs $k_g(MeOH)$ sont publiées dans la référence (1a).

 (e) imprécision $\leq \pm 20 \%$.

(f) référence (1b).

(g, h, i) communications respectives de Mme M. Loïzos, de MM. X. Q. HUYNH et F. GARNIER.

 (j) substituants RR'/R'' du composé $R(R')C - CH = R''$.

Les solvants non hydroxylés, dans lesquels l'ordre réactionnel est fréquemment complexe (8), sont d'une utilisation délicate. Parmi les solvants hydroxylés, nous avons retenu l'eau] constante diélectrique et valeur de $Y^{(13)}$ (3,49) bien différentes de celles du méthanol ($Y = -1,09$]. Mais les constantes de vitesse dans l'eau sont plus de 10^5 fois supérieures à celles dans le méthanol et il a

été impossible d'étudier dans l'eau tout l'échantillon des alcènes. Ceci nous a conduits à adopter également le mélange M_{30} (mélange méthanol-eau à 30 % d'eau en poids) qui répond le mieux aux deux objectifs initiaux; son choix a été déterminé par la courbe de réactivité du pentène-1 en fonction de différents mélanges (voir la partie expérimentale). Pourtant nous n'avons pas pu y étudier les composés des

sous-populations extrêmes $\mathfrak{F}(0)$ et $\mathfrak{F}(4)$: trop grande volatilité pour l'éthylène, vitesse de solubilisation insuffisante pour le tétraméthyléthylène.

II. — Caractère pseudo-élémentaire des constantes de vitesse expérimentales k_g .

Dans un mémoire précédent (^{1b}), on a montré que pour les alcènes dans le méthanol, les constantes de vitesse globales k_g peuvent être considérées comme des constantes pseudo-élémentaires, approximativement proportionnelles aux constantes élémentaires k_{Br_2} d'addition du brome moléculaire.

En effet, les constantes globales (¹⁴) vérifient l'équation :

$$k_g(1 + K[Br^-]) = \alpha + \beta[Br^-] \quad (1)$$

où K est la constante relative à l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$. En général, α est assimilé à k_{Br_2} . La signification de β , valeur expérimentale souvent identifiée à $K.k_{Br_3^-}$, reste controversée; cependant, cette signification est sans importance pour notre traitement. De l'équation (1) on déduit que :

$$\log k_g = \log k_{Br_2} - \log(1 + K[Br^-]) + V(1/Q)$$

avec

$$V(1/Q) = \log(1 + K[Br^-]/Q)$$

et

$$Q \equiv Q_{Br_3^-}^{Br_2} = k_{Br_2}/k_{Br_3^-} \quad \text{ou} \quad k_{Br_2} \cdot K/\beta.$$

La valeur de la fonction $V(1/Q)$ représente l'incertitude sur la proportionnalité de k_g et de k_{Br_2} . On admet que celle-ci est satisfaisante si la valeur de $V(1/Q)$ est inférieure à 0,5 u.l. (*), condition remplie lorsque les inégalités suivantes sont respectées :

$$Q(\text{MeOH}) > 16; Q(M_{30}) > 9 \quad \text{et} \quad Q(H_2O) > 1,5.$$

III. — Données cinétiques expérimentales.

Les constantes de vitesse globales relatives aux alcènes étudiés, k_g (H_2O ; 0,2 NaBr; 25 °C) et k_g (M_{30} ; 0,2 NaBr; 25 °C), mesurées par la méthode coulométrique (¹⁵), sont respectivement rassemblées dans les tableaux I et II, ainsi que certaines valeurs de $Q_{Br_3^-}^{Br_2}$. Ces dernières sont du même ordre de grandeur dans le mélange M_{30} et dans le méthanol, à l'exception des valeurs des alcènes n° 13 et 14. Néanmoins, le caractère pseudo-élémentaire des constantes k_g reste satisfaisant. L'ordre un des constantes de vitesse par rapport à chacun des

réactifs, brome et alcène, a été vérifié. Il est à noter que la limite expérimentale antérieure de la méthode (²) ($6 \cdot 10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{mn}^{-1}$) a été portée à $4 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ grâce à la détermination de la réactivité du triméthyl-2,4,4 pentène-1 dans l'eau (voir la partie expérimentale).

Discussion.

I. — Méthode d'analyse d'une famille de corrélations. Formalisme et Relations.

La méthode d'analyse d'une famille de corrélations, dont nous allons présenter la partie théorique nécessaire à l'examen de nos valeurs expérimentales, est appelée plus généralement méthode d'analyse d'un réseau de droites de régression (¹¹). Nous l'adaptions ici au cas des réactivités, mais elle est valable pour toute propriété physico-chimique.

Pour une réaction bien définie, considérons une réactivité étudiée en fonction des deux variables d'accès, structure et solvant : $\log k(\bar{C}, Sv)$, les autres variables d'accès étant maintenues constantes. $\bar{C}$ est le symbole de la description topologique caractérisant la structure d'un composé et Sv celui du solvant. La réaction est étudiée pour une population de $n + 1$ composés $\bar{C}_i (i = 0, n)$ dans une série de $p + 1$ solvants $Sv_j (j = 0, p)$.

La méthode d'analyse comprend pratiquement trois étapes :

1° Établissement de corrélations homogènes C/C.

$$\left\{ \log k(\bar{C}_i, Sv_0) \xrightarrow{f_{Sv}} \log k(\bar{C}_i, Sv_1) \right\}_{i=0,n} \quad (2)$$

Une corrélation homogène dite C/C relie les réactivités $\log k(\bar{C}_i, Sv_1)$ des $n + 1$ composés $\bar{C}_i (i = 0, n)$ dans un solvant Sv_1 aux réactivités $\log k(\bar{C}_i, Sv_0)$ des mêmes composés $\bar{C}_i$ dans un solvant de référence Sv_0 .

On représente graphiquement cette corrélation en portant les valeurs $\log k(\bar{C}_i, Sv_1)$ en fonction des valeurs $\log k(\bar{C}_i, Sv_0)$ (figure 1 pour le cas particulier de corrélations C/C linéaires à droites parallèles). A chaque solvant Sv_j correspond une corrélation homogène C/C (2), ce qui conduit à une famille de p corrélations homogènes pour les solvants $Sv_j (j = 1, p)$ (*). Au solvant Sv_0 correspond la première bissectrice, droite de référence. La méthode ne présente d'intérêt que si des corrélations homogènes, C/C (2) ou C/C (3), sont linéaires. Pour un

(*) Par permutation des rôles du solvant et de la structure, on peut examiner la famille des n corrélations homogènes (F.C/C) :

$$\left\{ \log k(\bar{C}_0, Sv_j) \xrightarrow{f_{Sv}} \log k(\bar{C}_p, Sv_j) \right\}_{j=0,p} \text{ F.C/C } (3)$$

(*) u.l. : unité logarithmique.

solvant Sv_j , une corrélation C/C (2) linéaire a pour équation :

$$\log k(\bar{C}_i, Sv_j) = M(Sv_j) \cdot \log k(\bar{C}_i, Sv_0) + N(Sv_j) \quad (4)$$

Chaque corrélation est définie par deux paramètres ne dépendant que du solvant, $M(Sv_j)$ et $N(Sv_j)$: pente et ordonnée à l'origine de la droite de régression.

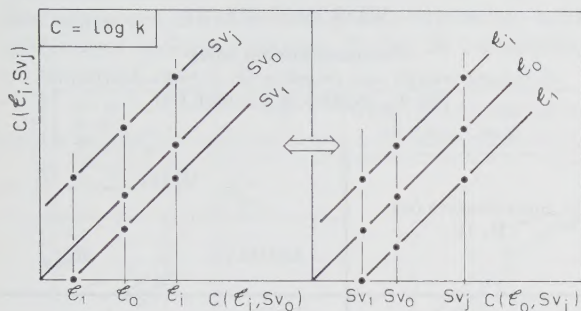


Fig. 1 a. — Famille de corrélations homogènes linéaires C/C (2) à droites de régression parallèles.

Fig. 1 b. — Famille de corrélations homogènes linéaires C/C (3) à droites de régression parallèles.

Dans ce cas, l'influence de la structure est caractérisée par une classe unique de paramètres d'action $A(\bar{C})$ (*) de la structure seule (toutes les combinaisons linéaires de $\log k(\bar{C}_i, Sv_0)$ avec des coefficients indépendants de $\bar{C}$ et de Sv). Il existe alors une famille de $p + 1$ corrélations paramétriques C/A linéaires :

$$\left\{ A(\bar{C}_i) \xrightarrow{f_{Sv_j}} \log k(\bar{C}_i, Sv_j) \right\}_{j=0,p}^{i=0,n} \quad \text{F.C/A} \quad (5)$$

Une corrélation paramétrique dite C/A, ici réactivité/structure, relie, dans notre cas particulier, les réactivités $\log k(\bar{C}_i, Sv_1)$ des $n + 1$ composés $\bar{C}_i (i = 0, n)$ dans un solvant $Sv_1 = Sv_j$, aux valeurs $A(\bar{C}_i)$ correspondantes d'un paramètre d'action de la structure. Une corrélation paramétrique C/A (5) linéaire a pour équation générale :

$$\log k(\bar{C}_i, Sv_j) = M'(Sv_j) \cdot A(\bar{C}_i) + N'(Sv_j) \quad (6)$$

Les coefficients M, N, M' et N' sont liés par les relations :

$$M'(Sv_j)/M'(Sv_0) = M(Sv_j) \quad (7)$$

$$N'(Sv_j) - N'(Sv_0) \cdot M(Sv_j) = N(Sv_j) \quad (8)$$

2° Étude du réseau de droites de régression.

Un réseau de droites de régression représentatif d'une famille de corrélations homogènes C/C linéaires

(*) Le paramètre d'action $A(\bar{C})$ peut être la résultante de paramètres d'action dus à plusieurs mécanismes d'interaction (par exemple polaire, stérique, de résonance) à condition que leurs influences varient proportionnellement les unes aux autres d'un solvant à un autre. Nous en verrons un exemple avec les alcènes.

ne peut présenter que trois morphologies de base :

— Les droites sont distribuées de manière quelconque.

— Les droites sont convergentes.

Nous n'aurons pas à envisager ces deux cas dans ce mémoire.

— Les droites sont parallèles.

Elles le sont à la première bissectrice (pente $M(Sv_j) = 1$) et quel que soit le solvant choisi pour référence. On constate (fig. 1) que :

a) pour tout composé, l'effet quantitatif de solvant est constant;

b) pour tout solvant, l'effet quantitatif de structure est également constant.

Ainsi, les effets de structure et les effets de solvant sont strictement indépendants. Dans ce cas, les corrélations homogènes C/C (3) sont également linéaires et leurs droites de régression parallèles, de pente unité; leur examen conduit aux mêmes conclusions (a) et (b), structure et solvant jouant des rôles parfaitement symétriques.

3° Établissement des corrélations paramétriques C/A linéaires.

Rappelons que des corrélations homogènes C/C linéaires impliquent l'existence de paramètres d'action et des corrélations paramétriques linéaires qui y correspondent.

En résumé, cette méthode présente les avantages suivants :

— Dans un premier temps, on ne fait appel qu'à des résultats expérimentaux, à l'exclusion d'hypothèses prématurées sur la nature des paramètres d'action.

— Ensuite, la forme des corrélations homogènes obtenues permet de conclure à l'existence éventuelle de corrélations paramétriques C/A linéaires.

— Enfin, l'examen de ces dernières apporte des précisions sur les différentes contributions à la réactivité.

Cette présentation rapide et très abstraite est rendue plus compréhensible par son application directe aux réactivités des alcènes, approchées par cette méthode d'analyse de corrélations.

II. — Effets cinétiques de solvant et de structure pour la population des alcènes. Application de la méthode d'analyse de corrélations.

A. — Corrélations homogènes C/C entre les réactivités des alcènes.

1) Couple méthanol-mélange M_{30} .

On dispose d'un ensemble de réactivités déterminées en fonction de deux variables d'accès,

structure (la population des alcènes) et solvant (méthanol, M_{30} , eau). Considérons d'abord une corrélation homogène C/C (2) correspondant au mélange M_{30} et au méthanol (solvant de référence). Rappelons qu'on l'établit graphiquement en portant $\log k_g (M_{30})$ en fonction de $\log k_g (\text{MeOH})$ (fig. 2). Cette corrélation homogène est linéaire en première approximation et la droite de régression a pour équation :

$$\log k_g (M_{30}) = 0,90 \log k_g (\text{MeOH}) + 2,6 \quad (9)$$

L'écart moyen entre valeurs mesurées et valeurs recalculées est égal à 0,17 u.l., le coefficient de corrélation R à 0,987 et la pente $M(M_{30}) = 0,90$ avec une erreur standard de 0,03.

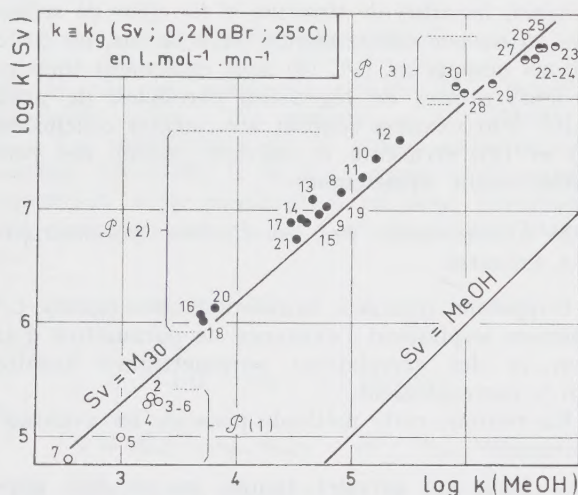


Fig. 2. — Corrélation homogène C/C entre les réactivités des alcènes (couple méthanol-mélange M_{30}).

A noter l'indépendance, en première approximation, des effets de structure et de solvant pour la population des alcènes prise dans son ensemble et le comportement particulier des composés de chaque sous-population $\mathcal{P}(1)$, $\mathcal{P}(2)$ et $\mathcal{P}(3)$.

Cette droite, de pente 0,90 est sensiblement parallèle à la première bissectrice. Ce quasi-parallélisme signifie que les effets de solvant et de structure sont indépendants en première approximation pour la population des alcènes prise dans son ensemble.

Il est remarquable que cette indépendance soit observée, d'une part, pour un effet quantitatif de solvant important (de l'ordre de 2,2 u.l.) et, d'autre part, dans un grand domaine de réactivité, d'amplitude 3,7 u.l. et de borne inférieure $\log k_g = 4,8$ u.l. (k_g en $\text{l.mol}^{-1}.\text{mn}^{-1}$), domaine noté symboliquement par $D_e(M_{30}) = 3,7$ (4,8) u.l.

2) Influence de l'isomérisie « cis-trans-gem » sur l'effet de solvant.

L'étude des effets de structure entre les isomères *cis*, *trans* et *gem*-disubstitués (^{1a}) a mis en évidence

des différences de réactivité, non interprétées par les paramètres d'action structuraux classiques. Ici, par contre, l'effet de solvant est quasi identique pour ces isomères. Par exemple, le rapport Q_i^c de chaque composé [égal à $k(\text{cis})/k(\text{trans})$] varie très peu du méthanol au mélange M_{30} (tableau III) malgré des valeurs très différentes d'un composé à l'autre selon la nature des substituants (^{1a}).

TABLEAU III

Comparaison des effets
de solvant relatifs aux isomères *cis* et *trans*-disubstitués
(25 °C, $[\text{NaBr}] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$).

Substituants (a) R, R'	Q_i^c (b)	
	MeOH (c)	M_{30}
Me, Me	1,55	1,6
Me, <i>i</i> Pr	1,3	1,5
Me, <i>t</i> Bu	8,2	6,5
Et, <i>t</i> Bu	9,2	8,1

(a) substituants des alcènes disubstitués *cis* et *trans*

R — CH = CH — R'

(b) $Q_i^c = k_g(\text{cis})/k_g(\text{trans})$

(c) référence (^{1a}).

3) Différenciation des sous-populations $\mathcal{P}(1)$, $\mathcal{P}(2)$ et $\mathcal{P}(3)$.

L'indépendance des effets de structure et de solvant, dégagée pour un large domaine de réactivité, n'est qu'une première approximation. Une analyse plus fine de la corrélation homogène C/C d'équation (9) distingue trois sous-ensembles, correspondant précisément aux alcènes mono $\mathcal{P}(1)$, di $\mathcal{P}(2)$ et trisubstitués $\mathcal{P}(3)$.

Cependant, cette différenciation n'est pas due à des difficultés expérimentales variables avec le domaine de réactivité (solubilité, réactivités élevées) : des valeurs de $Q_{\text{Br}_3}^{\text{Br}_3}$ hors des limites fixées précédemment pourraient en être responsables, du moins partiellement. Ceci correspondrait à des sensibilités différentes à l'effet de structure des attaques par le brome moléculaire et l'ion tribromure. Afin d'éliminer toute incertitude, il serait nécessaire de déterminer les valeurs de $Q_{\text{Br}_3}^{\text{Br}_3}$ pour un plus grand nombre de composés des sous-populations $\mathcal{P}(1)$ et $\mathcal{P}(3)$.

Ainsi, une étude quantitative d'effets de solvant sur un seul composé ne peut constituer qu'une première approximation. Elle doit être poursuivie pour l'ensemble de la population et sans se limiter à une seule sous-population.

4) Couple méthanol-eau.

Dans l'eau, on ne dispose que des réactivités des composés de la sous-population $\mathcal{F}(1)$ en dehors de celles de l'éthylène ($\mathcal{F}(0)$) et du triméthyl-2,4,4 pentène-1 ($\mathcal{F}(2)$). Le graphique (fig. 3) montre qu'il est assez aléatoire de calculer la pente de la corrélation homogène linéaire C/C (2) correspondante. Un tel calcul est possible en faisant appel à d'autres résultats obtenus au laboratoire : les réactivités des composés éthyléniques β -hétéropolaires, comparables aux alcènes (absence d'effet de résonance).

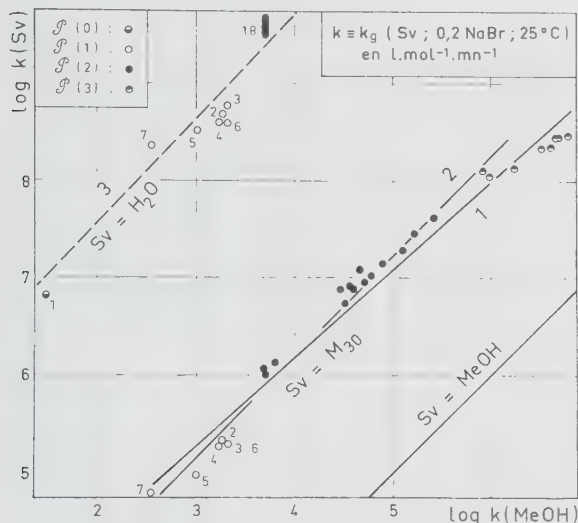


Fig. 3. — Corrélations homogènes C/C (Sv : MeOH; M_{30} ; H_2O)

- (1): droite de la figure 2 (pente 0,90).
 (2): droite de pente 1,04 déterminée avec les composés des sous-populations $\mathcal{F}(1)$ et $\mathcal{F}(2)$.
 (3): droite de pente 1,08 déterminée à l'aide des réactivités de composés β -hétéropolaires (1^d).

La pente calculée avec les constantes k_{Br_2} (nombre de composés plus restreint : 13) égale à 1,08 (1^d) est différente de la pente de 0,90 correspondant au mélange M_{30} . En fait, les composés à substituants alcoyles linéaires de la sous-population $\mathcal{F}(3)$ ont probablement un comportement différent de celui des autres alcènes d'après la comparaison de ces pentes et les deux remarques suivantes :

- l'obtention d'une pente de 1,04 lorsque ces alcènes $\mathcal{F}(3)$ ne sont pas pris en considération;
- une similitude de disposition des points homologues (corrélations, fig. 3) entre l'eau et le mélange M_{30} pour les alcènes $\mathcal{F}(1)$.

Ainsi, compte tenu des erreurs standard (0,04) sur les pentes et de l'utilisation partielle de constantes globales, on peut assimiler les droites de régression à des parallèles à la première bissectrice. Des études en cours doivent conduire à une mise au point ultérieure.

B. — Corrélations paramétriques C/A, réactivité/structure.

Dans la partie théorique, nous avons exposé les implications d'une correspondance entre corrélations homogènes C/C et corrélations paramétriques C/A. Ici, nous allons montrer une conséquence importante de ces rapports : la linéarité de la corrélation homogène d'équation (9) entraîne que la valeur du rapport δ/ρ^* est identique pour le méthanol et le mélange M_{30} ; ρ^* et δ sont les constantes de réaction polaires et stériques de la corrélation paramétrique linéaire, réactivité/structure pour le méthanol, déjà établie au laboratoire (1^6) avec 50 composés éthyléniques :

$$\log k_g(\text{MeOH}) = -3,10 \Sigma \sigma^* + \Sigma E_s^H + 7,85 \quad (10)$$

ou

$$\log k = \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_s^H + \log k_0$$

et que nous pouvons présenter sous la forme :

$$\log k = \rho^* [\Sigma \sigma^* + \delta/\rho^* \Sigma E_s^H] + \log k_0 \quad (11)$$

En effet, d'après l'examen théorique, lorsqu'une corrélation homogène C/C (2) est linéaire, l'influence de la structure peut être caractérisée par une classe unique de paramètres d'action $A(\mathcal{C})$ de la structure, qui rendent compte des réactivités par deux corrélations paramétriques linéaires réactivité/structure d'équation (6), une pour chaque solvant. Une de ces corrélations ayant été établie pour le méthanol [équation (10) ou (11)], on remarque que le paramètre d'action $A(\mathcal{C})$ correspondant est égal à $[\Sigma \sigma^* + \delta/\rho^* \Sigma E_s^H]$, c'est-à-dire qu'il est la résultante de deux paramètres d'action, a priori indépendants, σ^* et E_s^H (*) relatifs aux effets polaires et aux effets stériques. La linéarité de la corrélation homogène implique dans ces conditions que les influences des effets polaires et stériques soient proportionnelles, c'est-à-dire que δ/ρ^* soit indépendant du solvant.

Ainsi, pour le mélange M_{30} , on peut déterminer l'équation de la corrélation paramétrique linéaire réactivité/structure de deux manières :

- soit, comme dans le méthanol, directement à partir des valeurs expérimentales de la réactivité et des paramètres d'action σ^* et E_s^H , et sans tenir compte des 10 dérivés *trans* ou *gem*-disubstitués,
- soit, indirectement, à partir de la corrélation homogène d'équation (9) et de la corrélation paramétrique C/A dans le méthanol d'équation (10), en utilisant les relations (7) et (8) liant les coefficients M , N , M' et N' de ces équations.

(*) Nous avons retenu le paramètre E_s^H spécialement adapté à la réaction de bromation (1^6) de préférence au paramètre E_s proposé à partir de l'hydrolyse des esters (1^7).

La détermination directe, avec les réactivités des 19 alcènes étudiés, conduit à l'équation :

$$\log k_g(M_{30}) = -2,94 \Sigma\sigma^* + 0,73 \Sigma E_s^B + 9,64 \quad (12)$$

dont le coefficient de corrélation ($R = 0,988$) est plus faible que celui de l'équation (10) lorsque celle-ci est recalculée pour les 19 composés communs ($R = 0,995$).

La détermination indirecte donne :

$$\begin{aligned} M'(M_{30}) &= \rho^*(M_{30}) = -2,79; \\ N'(M_{30}) &= \log k_g(M_{30}) = 9,64 \quad \text{et} \quad \delta(M_{30}) = 0,90 \end{aligned}$$

ce qui permet d'attribuer à la corrélation paramétrique réactivité/structure dans le mélange M_{30} l'équation :

$$\log k_g(M_{30}) = -2,79 \Sigma\sigma^* + 0,90 \Sigma E_s^B + 9,64 \quad (13)$$

Les valeurs des constantes de réaction des équations (12) et (13) sont légèrement différentes. Ceci peut être dû à plusieurs causes :

a) l'influence de l'isomérisie « *cis-trans-gem.* »

Dans le calcul des équations des corrélations paramétriques C/A, l'exclusion des valeurs correspondant aux dérivés *trans* et *gem*-disubstitués peut être un handicap puisque ces composés ne se différencient pas des autres dans la corrélation homogène linéaire d'équation (9) et que leur contribution ne devrait pas être négligée. En fait, ici, la différence n'est que de quelque 3 % : $M(M_{30}) = 0,90$ pour l'ensemble des 29 alcènes étudiés et $M(M_{30}) = 0,93$ pour les 19 ayant servi à calculer les équations (12) et (13).

b) la différenciation des sous-populations.

Puisque chaque sous-population a un comportement particulier, la linéarité de la corrélation homogène C/C (2) est approximative. Aussi n'est-il pas nécessaire que le rapport δ/ρ^* soit parfaitement indépendant du solvant, ni incohérent que la valeur expérimentale de ρ^* ($-2,94$) soit supérieure à la valeur calculée ($-2,79$) tandis que celle de δ lui est inférieure ($0,73$ par rapport à $0,90$).

c) la sensibilité différente des effets polaires et des effets stériques à l'effet de solvant.

Les faibles écarts précédents indiquent précisément une quasi-insensibilité des effets polaires aux effets de solvant et une influence des effets stériques proportionnellement plus importante dans le méthanol que dans le mélange M_{30} .

En réalité, l'incertitude sur les valeurs obtenues de ρ^* et de δ est de l'ordre des écarts observés et, malgré l'étude déjà systématique effectuée à ce niveau, on ne peut pas leur attribuer de signification rigoureuse.

C. — Indépendance des effets de structure et de solvant.

Cependant, la conclusion établie en première approximation sur la quasi-indépendance des effets de solvant et de structure constatée pour les alcènes (dans les mélanges méthanol-eau) est un résultat certain. Elle suppose que les attributions des différents mécanismes d'interaction en jeu que sont les effets polaires [$\Sigma\sigma^*$ varie de 1,96 à 0 de $\mathcal{F}(0)$ à $\mathcal{F}(4)$] et les effets stériques [ΣE_s^B varie de 0 (H, Me, Et) à 1,27 (tBu, néoPe)] ne dépendent pas sensiblement du solvant : les corrélations paramétriques ont permis de le vérifier.

Dans l'hypothèse où l'effet polaire est dû essentiellement à un effet de champ, on n'attend pas une grande variation de l'effet de solvant lorsque les substituants sont proches du centre réactionnel (¹⁸). On n'en attend pas davantage pour des substituants alcoyles si l'effet polaire est causé par un effet inducteur. Le fait que la constante de réaction ρ^* , rencontrée ici, varie très peu, est cohérent avec les deux hypothèses, mais n'apporte pas d'arguments plus favorables à l'une qu'à l'autre, bien que l'effet de solvant soit important.

Quant aux effets stériques, ils interviennent souvent par leur pouvoir d'inhibition à la solvation, particulièrement à la formation d'une liaison hydrogène (¹⁹). Dans le cas envisagé ici, la présence ou l'absence de substituants alcoyles ramifiés ne modifie pas sensiblement l'effet de solvant, d'après la faible variation de la constante δ de réaction. Ceci indique que la solvation du centre réactionnel doit être insensible à ces substituants.

L'analyse des effets de structure, sans exclure la participation des effets d'hyperconjugaison, a montré que, si elle existe, elle est faible (^{14, 16}). L'étude des effets de solvant est ici également défavorable à une telle intervention. En effet, pour des composés de réactivités voisines (n° 2 et 4; 8, 9 et 19; 18 et 20) dont le nombre d'atomes d'hydrogène en α de la liaison éthylénique est différent, l'effet de solvant est insensible à ce nombre dans la limite des erreurs expérimentales. Or les effets de résonance et d'hyperconjugaison sont sensibles au solvant (²⁰).

Un résultat parallèle au nôtre a été mis en évidence, en série aromatique pour la réaction de chloruration, par L. M. STOCK et A. HIMOE (²¹). Ces auteurs constatent que les réactivités relatives et les facteurs de vitesse partielle sont presque tous insensibles à l'effet de solvant dans différents mélanges d'acide acétique et d'eau.

Dans le cadre des réactions en série aliphatique, ce mémoire apporte une contribution dans un domaine où, à part les travaux sur la réaction de solvolysé (²²), il n'existe pas, à notre connaissance,

d'étude systématique de l'influence des effets de solvant sur les effets de structure [voir l'ouvrage de E.S. AMIS (23)]. *L'indépendance remarquable des effets de structure et de solvant dans un large domaine de réactivité pour la population des alcènes* (D_e)_g (M_{30} ; 0,2 NaBr; 25 °C) = 3,7 (4,8) u.l.; k_g en $l.mol^{-1} mn^{-1}$) est favorable à une identité du mécanisme réactionnel dans les solvants mixtes binaires méthanol-eau. Ce résultat, ainsi que l'importance de l'effet quantitatif de solvant (méthanol et eau) ont des incidences sur d'autres approches de la réaction de bromation.

Ainsi, cette indépendance constitue un argument essentiel à la détermination du rôle cinétique d'un complexe de transfert de charge évolutif (C.T.C.E.) au cours de l'étape déterminant la vitesse dans le mécanisme réactionnel de la bromation des alcènes. L'étude du rôle cinétique de ce CTCE est développée dans un autre mémoire de cette série (3). Cette indépendance permet également d'envisager plus facilement une interprétation électrostatique de l'effet quantitatif de solvant à l'aide d'un modèle ion-dipôle induit qui fait intervenir une fonction complexe de la constante diélectrique. Cette interprétation fera l'objet d'une prochaine mise au point.

L'étude de l'influence des substituants alcoyles est suffisante pour ne plus nécessiter d'extension à d'autres alcènes. Cependant, il est difficile pour le moment de donner une analyse plus fine des comportements secondaires. Nous espérons y parvenir par l'étude plus complète des valeurs $Q_{Br_2}^{Br_2}$ dans les deux solvants, méthanol et mélange M_{30} .

Partie expérimentale.

1. Notations utilisées.

Nous rappelons les principales notations utilisées dans cette série de mémoires :

— $\mathcal{F}(i)$ avec i de 0 à 4 : sous-population d'alcènes; i , degré de substitution;

— M_x : mélange méthanol-eau à x % d'eau en poids;

— $\mathcal{C}$: description topologique caractérisant la structure d'un composé;

— S_v : solvant;

— $k_g(S_v_j; [sel]; T \text{ °C})$ ($\mathcal{C}_i$) : constante de vitesse globale du composé $\mathcal{C}_i$ dans le solvant S_v_j , à la température T , en présence de sel;

— $Q_d^n(S_v_j)$: valeur de $Q_d^n = k(n)/k(d)$ ou k_n/k_d dans le solvant S_v_j ;

— $\log Q_{S_v_0}^{S_v_1}(\mathcal{C}_i) = \log k(S_v_1)(\mathcal{C}_i) - \log k(S_v_0)(\mathcal{C}_i)$: effet quantitatif de solvant pour un composé $\mathcal{C}_i$;

— u.l. : unité logarithmique;

— D_e : domaine expérimental de réactivité défini par son amplitude A et sa borne inférieure B en u.l. : $D_e = A(B)$ u.l.;

— v_a : variable d'accès; c'est une grandeur physique ou descriptive, par exemple la topologie, le solvant, la température, la pression, etc...

— C : variable de comportement; elle est le résultat de la mesure expérimentale d'une propriété physico-chimique ou d'une réactivité;

— A : paramètre d'action; il résulte d'un traitement particulier des résultats expérimentaux. Exemple: les constantes de substituants σ , E_s pour la structure, les paramètres de solvation $\bar{Y}^{(13)}$, $Z^{(24)}$ pour le solvant, etc...

— Une corrélation homogène C/C relie entre elles deux séries de valeurs $C(\mathcal{C}_i, S_{v_0})$ et $C(\mathcal{C}_i, S_{v_1})$ d'une même variable de comportement. L'ensemble des composés $\mathcal{C}_i$ constitue la population de référence et les deux solvants S_{v_0} et S_{v_1} différencient les deux séries comparées.

— Si S_{v_1} est l'un des p solvants S_{v_j} ($j = 1, p$), on définit une famille de p corrélations homogènes C/C ($F.C/C$):

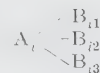
$$\{C(\mathcal{C}_i, S_{v_0}) \xrightarrow{f_{SV}} C(\mathcal{C}_i, S_{v_j})\}_{j=1,p}^{i=0,n}$$

— Une corrélation paramétrique C/A relie entre elles une série de valeurs $C(\mathcal{C}_i)$ d'une variable de comportement et une série de valeurs $A(\mathcal{C}_i)$ d'un paramètre d'action :

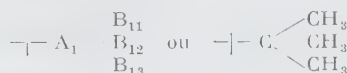
$$\{A(\mathcal{C}_i) \xrightarrow{f} C(\mathcal{C}_i)\}_{i=0,n}$$

2. Description des alcènes par le système DARC (1a, 12).

Tous les environnements $\mathcal{E}$ étant composés de groupes alcoyles, le descripteur d'existence des substitutions (DEX) en est une représentation biunivoque. Il est défini par l'égalité: $DEX = (\Sigma A_i \Sigma B_{i1} \Sigma B_{i2} \Sigma B_{i3})$ dans laquelle ΣA_i est le nombre de positions A et ΣB_{i1} , ΣB_{i2} et ΣB_{i3} les nombres de positions B_{i1} , B_{i2} et B_{i3} du graphe de l'environnement :



Exemple: le groupe tBu a pour graphe :



et pour DEX : 1 111.

De la même manière, les groupes Me, Et et *i*Pr ont respectivement pour DEX: (1 000), (1 100) et (1 110). Ces groupes ne contiennent que des positions A et B « contenues dans un seul segment e_B ».

Si des substitutions plus éloignées existent, elles sont indiquées par un astérisque et les segments e_B suivants sont décrits successivement par le DEX. Par exemple, les groupes *n*Pr, *n*Bu, *i*Bu, néoPe et *i*Pe s'écrivent: (1 100*) (1 000), (1 100*) (1 100), (1 100*) (2 000), (1 100*) (3 000) et (1 100*) (1 110).

3. Produits.

Le méthanol, le bromure de sodium et les alcènes utilisés sont purifiés selon les procédés indiqués dans un mémoire précédent (^{1a}). L'eau permutée est bidistillée soigneusement sur permanganate de potassium en présence de potasse.

4. Mesures cinétiques par la méthode couloampérométrique.

Les constantes de vitesse des tableaux I et II ont été déterminées par la méthode couloampérométrique déjà décrite en détail (¹⁵). Les constantes mesurées étant supérieures à $5 \cdot 10^4$ l.mol⁻¹.mn⁻¹, nous avons toujours opéré avec un excès de brome tel que $[\text{Br}_2]_0 \simeq 2 [\text{A}]_0$ où A est la concentration d'alcène.

Limite de la méthode.

La valeur de $4 \cdot 10^9$ l.mol⁻¹.mn⁻¹ qui la représente, a été atteinte grâce à l'emploi de concentrations initiales très faibles (respectivement 0,35 et $0,15 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹ de brome et d'alcène). L'imprécision ne peut être estimée à moins de ± 25 %. La possibilité d'atteindre une telle valeur est liée à des exigences très strictes quant à la pureté des solvants, la vitesse de solubilisation, l'état des électrodes de platine et le fonctionnement de l'enregistreur. Ces conditions sont également impératives pour la mesure de toute constante de vitesse supérieure à 10^8 l.mol⁻¹.mn⁻¹, avec une imprécision de l'ordre de ± 10 % jusqu'à 10^9 l.mol⁻¹.mn⁻¹.

Détermination des valeurs de $Q_{\text{Br}_2/\text{Br}_3}^{\text{Br}_2}$.

Pour obtenir $Q_{\text{Br}_2/\text{Br}_3}^{\text{Br}_2}$ on a mesuré k_g à trois concentrations des ions bromure (0,2; 0,1 et 0,05 mol.l⁻¹) puis porté l'expression $k_g(1 + K [\text{Br}^-])$ en fonction de $[\text{Br}^-]$; sa linéarité (équation (1) satisfaite) permet de déterminer les valeurs de β et de $\alpha = k_{\text{Br}_2}$, respectivement pente et ordonnée à l'origine de la droite de régression obtenue. On calcule alors

$$Q_{\text{Br}_2/\text{Br}_3}^{\text{Br}_2} = \alpha K / \beta \quad \text{avec} \quad K(\text{M}_{30})(^{25}) = 100 \quad \text{et} \quad K(\text{H}_2\text{O})(^{25}) = 16,3.$$

Difficultés expérimentales dues à l'influence de la vitesse de solubilisation.

Les alcènes sont peu solubles dans l'eau, ce qui nous a conduits à nous assurer que la vitesse de solubilisation n'était pas compétitive avec celle de bromation pour les concentrations initiales utilisées (même lorsque celles-ci sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-7} mol.l⁻¹).

Pour cela, dans le mélange réactionnel

$$(\text{eau ou mélange } \text{M}_{30} + [\text{NaBr}] = 0,2 \text{ mol.l}^{-1} + [\text{Br}_2]_0 = 0,4 \text{ à } 500 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1})$$

nous n'introduisons pas l'alcène pur (ce qui serait impossible pour des quantités infimes pouvant atteindre 10^{-4} mg) mais sous forme d'une solution, dans le méthanol, de concentration comprise entre 2 valeurs limites dépendant des conditions. En effet, pour des concentrations de plus en plus élevées, la constante de vitesse k_g expérimentale, d'abord reproductible, devient de plus en plus faible, à partir d'une concentration limite car la vitesse de solubilisation est alors insuffisante. Inversement, avec une solution trop diluée, le méthanol introduit peut perturber l'étude cinétique par sa consommation de brome immédiate qui n'est plus négligeable devant les faibles concentrations de brome. Nous avons vérifié que la modification minime du milieu réactionnel par le méthanol introduit, n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Cependant, avec le mélange M_{30} , pour les composés de la sous-population $\mathcal{L}(4)$, nous n'avons pas pu trouver de conditions de concentrations où l'on suive uniquement la vitesse de bromation. Par la méthode couloampérométrique, la détermination de k_g n'est possible, dans les mélanges, qu'au-dessous d'une teneur en eau limite, fonction du nombre et de la nature des substituants (linéaires ou ramifiés).

5. Variation de la réactivité du pentène-1 en fonction de la composition de différents mélanges méthanol-eau.

Elle est résumée par les valeurs suivantes, qui indiquent une variation linéaire avec le pourcentage d'eau (en poids) jusque vers 50 %, puis de plus en plus faible pour les mélanges riches en eau.

M_r (a)	0	30	50	70	100
$\log k_g$ (b)	3.32	5.30	6.67	7.84	8.77

(a) M_x = mélange méthanol-eau à x % d'eau en poids.

(b) $k_g = k_g(\text{M}_x; 0,2 \text{ NaBr}; 25^\circ\text{C})$ (pentène-1) en l.mol⁻¹.mn⁻¹.

6. Valeurs des constantes stériques de substituant E_s^B utilisées (¹⁶).

R	H	Me	Et	nPr	iPe	iBu	iPr	tBu	néop
E_s^B	0	0	0	— 0,26	— 0,34	— 0,62	— 0,81	— 1,27	— 1,27

Remerciements.

Nous remercions M^{lle} CHEVRIER pour sa collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Articles précédents de la série :
 - a) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 1426;
 - b) J. E. DUBOIS et X. Q. HUYNH. — *Ibid*, 1968, p. 1436;
 - c) J. E. DUBOIS et G. MOUVIER. — *Ibid*, 1968, p. 1441;
 - d) J. E. DUBOIS et E. BIENVENÛE-GOETZ. — *Ibid*, 1968, pp. 2086 et 2094.
- (2) Cette étude a fait l'objet d'une publication préliminaire à partir de résultats fragmentaires : J. E. DUBOIS et G. BARBIER. — *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1217.
- (3) J. E. DUBOIS et F. GARNIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3797.
- (4) a) J. R. ATKINSON et R. P. BELL. — *J. chem. Soc.*, 1963, p. 3260;
- b) R. P. BELL et M. PRING. — *Ibid*, 1966, p. 1119.
- (5) N. P. KANYAEV. — *J. gen. Chem. URSS*, 1956, **26**, 3037 et 1959, **29**, 825.
- (6) J. E. DUBOIS et A. SCHWARCZ. — *C.R.Acad. Sci.*, 1964, **259**, 2227; *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2167.
- (7) P. B. D. de la MARE et P. W. ROBERTSON. — *J. chem. Soc.*, 1950, p. 2839 et articles précédents de la série.

- (8) S. V. ANANTAKRISHNAN et I. M. MATHAI. — *Proc. indian Acad. Sci.*, 1963, A **57**, 13 et articles précédents de la série.
- (9) K. YATES et W. V. WRIGHT. — *Canad. J. Chem.*, 1967, **45**, 167.
- (10) M. L. POUTSMA. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 4285 et articles précédents de la série.
- (11) J. E. DUBOIS, A. BIENVENÛE, G. BARBIER et H. TAVERNIER. *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **266C**, 997.
- (12) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD. *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 900.
- (13) E. GRUNWALD et S. WINSTEIN. *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 846.
- (14) J. E. DUBOIS et F. GARNIER. *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 4512.
- (15) J. E. DUBOIS, P. ALCAIS et G. BARBIER. *J. electroanal. Chem.*, 1964, **8**, 359.
- (16) J. E. DUBOIS, G. MOUVIER et E. BIENVENÛE-GOETZ, à paraître;
E. BIENVENÛE-GOETZ, *Thèse Doctorat*, N° Enregistrement CNRS AO 1846.
- (17) R. W. TAFT Jr. — *Steric Effects in Organic Chemistry*, édité par M. S. NEWMAN, John Wiley and Sons, New York, 1956, ch. 13.
- (18) S. EHRENSON. — *Progress in Physical Organic Chemistry*, édité par S. G. COHEN, A. STREITWIESER Jr. et R. W. TAFT. — Interscience Publishers, New York, 1964, p. 203.
- (19) R. W. A. JONES et J. D. R. THOMAS. — *J. chem. Soc.*, (B), 1966, p. 661;
N. B. CHAPMAN, J. SHORTER et J. H. P. UTLEY. — *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1291;
V. J. SHINER et C. J. VERBANIC. — *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 369.
- (20) R. W. TAFT, E. PRICE, I. R. FOX, I. C. LEWIS, K. K. ANDERSEN et G. T. DAVIS. — *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **85**, 3146.
- (21) L. M. STOCK et A. HIMOE. — *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 1937.
- (22) J. MARTINMAA et E. TOMMILA. — *Suomen Kemistil.*, 1967, **40**, 222 et articles précédents de la série.
- (23) E. S. AMIS. — *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*, Academic Press, New York, 1966.
- (24) E. M. KOSOWER. — *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 3253.
- (25) J. E. DUBOIS et F. GARNIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 1715.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 4^e trimestre 1968. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.
